

**CATALYST FOR HALOGENATING NUCLEUS OF ALKYL BENZENE**

**Patent number:** JP60125251  
**Publication date:** 1985-07-04  
**Inventor:** KIJ I JITSUO; KONISHI HISATOSHI;  
SHIMIZU MASAMICHI  
**Applicant:** IHARA CHEMICAL IND CO  
**Classification:**  
- international: B01J31/02; B01J31/26; C07C17/12;  
C07C25/02  
- european:  
**Application number:** JP19830234629 19831213  
**Priority number(s):** JP19830234629 19831213

**Abstract of JP60125251**

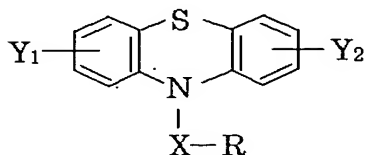
**PURPOSE:** To obtain a catalyst for preparing P-chloroalkylbenzene at a good yield, by constituting said catalyst from Lewis acid and a phenothiazine compound or a mixture thereof. **CONSTITUTION:** The titled catalyst is obtained from Lewis acid such as antimony trichloride and a phenothiazine compound represented by formula (wherein X is a carbonyl group or a sulfonyl group, R is a lower alkyl group, a halogenated alkyl group, an aryl group or an aryl group substituted with a lower alkyl group, a halogen atom or a nitro group and Y1 and Y2 are same or different and H, an alkoxy group or a halogen atom) or a mixture thereof. The Lewis acid and the phenothiazine compound of this catalyst are used in a ratio of 0.1-10:1 on a mol basis. By using this catalyst, the halogenation at the O- position of alkylbenzene is suppressed while the P-position thereof can be halogenated selectively and efficiently.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(Claim for Patent)

A catalyst for halogenating nucleus of alkylbenzene which comprises a Lewis acid and one or more phenothiazine compounds represented by the formula



wherein X is a carbonyl group or a sulfonyl group, R is a lower alkyl group, a halogenated alkyl group, an aryl group, or an aryl group substituted with a lower alkyl group a halogen atom or a nitrogroup, and Y<sub>1</sub> and Y<sub>2</sub> which are same or different are H, an alkoxy group or halogen atom) or a mixture

(page 3, right upper column, line 9 - page 4, last line)

#### Example 1

To a 200ml reaction flask equipped with a cooling tube, a thermometer, a stirrer and a blowing tube, was added 0.23g (1mmol) of antimony trichloride, 0.3g (1mmol) of 10-trifluoroacetylphenothiazine and 120.2g (1mol) of cumene, followed by stirring at 30°C for 30 minutes under a nitrogen stream. The reaction was carried out for 1 hour by blowing chlorine at a rate of 0.5mols/hour. After the reaction was finished, the resulted reaction solution was analyzed by gas chromatography. A ratio of 2-chlorocumene/4-chlorocumene (o/p) of the resultant monochlorocumene composition was 0.33.

#### Example 2

The reaction was carried out under the same conditions as those of Example 1, except that 106.2 (1 mol) of ethylbenzene was used instead of cumene. As the result of analyzing by gas chromatography, a ratio of 2-chloroethylbenzene/4-chloroethylbenzene (o/p) was 0.65.

#### Example 3

The reaction was carried out under the same conditions as those of Example 1, except that 92.1g (1mol) of toluene was used instead of cumene, but the kind and amount of the catalyst were varied. Ratios of 2-chlorotoluene/4-chlorotoluene (o/p) were shown in Table 1.

Table 1

No.	Catalyst				Ratio (o/p) of resulted composition
	Lewis acid		Phenothiazine compound		
	Kind	Amount	Kind	Amount	
1	SbCl <sub>2</sub>	0.12 (0.5 mol)	10-Trifluoroacetyl- phenothiazine	0.59 (2.0 mol)	0.87
2	AlCl <sub>3</sub>	0.13 (1.0)	''	0.30 (1.0)	0.86
3	FeCl <sub>3</sub>	0.16 (1.0)	''	0.30 (1.0)	0.90
4	SbCl <sub>2</sub>	0.12 (0.5)	10-Trifluoroacetyl-2- chlorophenothiazine	0.33 (1.0)	0.89
5	''	0.23 (1.0)	10-Trifluoroacetyl-2- methoxyphenothiazine	0.16 (0.5)	0.84
6	''	0.23 (1.0)	10-Trifluoroacetyl-3- chlorophenothiazine (75%) 10-Trifluoroacetyl-3,7- dichloro-phenothiazine (25%)	0.34 (1.0)	0.90
7	''	0.23 (1.0)	10-(2,2,3,3,4,4,4- heptafluorobutyryl) - phenothiazine	0.40 (1.0)	0.80
8	''	0.23 (1.0)	10-(2,2,3,3,4,4,4- heptafluorobutyryl) -2-chloro- phenothiazine	0.43 (1.0)	0.76
9	''	0.12 (0.5)	10-(2,2,3,3,4,4,4- heptafluorobutyryl) -2-metoxy- phenothiazine	0.21 (0.5)	0.76

In the table, value in ( ) means mol.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-125251

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月4日

B 01 J 31/26

7059-4G

C 07 C 17/12

8217-4H

// B 01 J 25/02

8217-4H

31/02

7059-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 アルキルベンゼンの核ハロゲン化用触媒

⑯ 特 願 昭58-234629

⑰ 出 願 昭58(1983)12月13日

⑱ 発 明 者 木 地 実 夫 鳥取市美萩野1丁目59  
⑱ 発 明 者 小 西 久 俊 鳥取市湖山町南2丁目174  
⑱ 発 明 者 清 水 正 道 我孫子市布佐1丁目19番3号  
⑲ 出 願 人 イハラケミカル工業株式会社 東京都台東区池之端1丁目4番26号

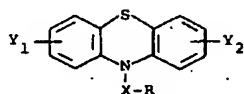
明 細 書

1. 発明の名称

アルキルベンゼンの核ハロゲン化用触媒

2. 特許請求の範囲

ルイス酸及び一般式



(式中のXは、カルボニル基又は、スルホニル基を、Rは低級アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、又は低級アルキル基、ハロゲン原子もしくは、ニトロ基で置換されたアリール基を、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は同一もしくは異なる水素原子、アルコキシ基又は、ハロゲン原子を示す)で置わされるフェノチアジン化合物又はその混合物からなるアルキルベンゼンの核ハロゲン化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アルキルベンゼンのP位に対する選

択性のすぐれた核ハロゲン化用触媒に関するものである。

さらに詳しくはフェノチアジン化合物のアルキルベンゼンの核ハロゲン化用触媒としての新規な用途に関するものである。

アルキルベンゼン核ハロゲン化物は、医薬、染料をはじめ各種有機合成化学の原料として有用であり、特にP-クロロアルキルベンゼン、例えばP-クロロトルエンの需要が多い。

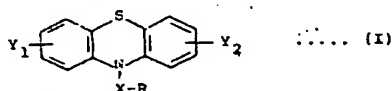
しかるに、従来、アルキルベンゼン核ハロゲン化物の製造法として一般に行なわれている核塩素化反応である塩化アンチモン、塩化第二鉄、塩化アルミニウムなどのルイス酸を触媒として塩素ガスで塩素化する方法においては、O-クロロアルキルベンゼンが主として生成し、さらにm-クロロ体、多塩素置換体なども副生し、40%以上の収率でP-クロロアルキルベンゼンを製造することはできなかった。

そこで、P-クロロアルキルベンゼンを収率よく製造するために、種々の触媒が開発された。

例えば、ルイス酸と硫黄又はセレンを触媒として用いる方法、ルイス酸とチアンスレンを触媒として用いる方法（特開昭52-19630号公報）、ルイス酸とフェノキサチン化合物を触媒として用いる方法、（特開昭57-175133号公報）が知られている。しかしながらP-クロロ体の収率が良いものでも52~60%であり未だ充分満足できるものではなかった。

本発明者らは、このような現状に鑑み、さらにすぐれた触媒を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、意外にも本発明のフェノチアジン化合物が、触媒としての活性を有することを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、ルイス酸及び一般式



（式中のXは、カルボニル基又は、スルホニル基をRは低級アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、又は低級アルキル基、ハロゲ

フェノチアジン、10-フェニルスルホニルフェノチアジン、10-メチルスルホニルフェノチアジン、10-トリフルオロアセチル-2-クロロフェノチアジン、10-トリフルオロアセチル-2-メトキシフェノチアジン、10-アセチル-2-クロロフェノチアジン、10-アセチル-2-メトキシフェノチアジン、10-(2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル)-2-クロロフェノチアジン、10-(2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル)-2-メトキシフェノチアジン、10-トリフルオロアセチル-3-クロロフェノチアジン、10-フルオロアセチル-3,7-ジクロロフェノチアジン等であり単一または、それらの混合物をあげることができる。尚、一般式(I)で表わされる化合物なら使用してさしつかえない。

また、本発明において使用されるルイス酸は通常の意味のルイス酸ばかりでなく、核塩素化反応中にルイス酸を形成するか、あるいはルイス酸としての機能をなす金属又は化合物などを含むもの

原子もしくは、ニトロ基で置換されたアリール基を、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は同一もしくは異なる水素原子、アルコキシ基又は、ハロゲン原子を示す。）で表わされるフェノチアジン化合物又はその混合物からなるアルキルベンゼンの核ハロゲン化用触媒である。

本発明で使用する前記一般式(I)で示されるフェノチアジン化合物としては例えば10-クロロアセチルフェノチアジン、10-(4-ブromベンゾイル)フェノチアジン、10-(3-ニトロベンゾイル)フェノチアジン、10-(4-クロロベンゾイル)フェノチアジン、10-トリクロロアセチルフェノチアジン、10-(3,5-ジニトロベンゾイル)フェノチアジン、~~10~~<sup>10</sup>-トリフルオロアセチルフェノチアジン、10-(2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル)フェノチアジン、10-ベンゾイルフェノチアジン、10-(4-メチルベンゾイル)フェノチアジン、10-(4-メチルフェニルスルホニル)フェノチアジン、10-(4-クロロフェニルスルホニル)

であって、例えばアンチモン、鉄、スズ、鉛、アルミニウム、モリブデン、チルなどの金属、これらのハロゲン化物、酸化物、硫化物、カルボニル化合物などがあげられ、特に好ましい例としては、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、塩化アルミニウム、三フッ化アンチモン、塩化第一鉄、塩化第二鉄、オキシ塩化アンチモン、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、四塩化チル、酸化第二鉄、炭化鉛、硫化第一鉄、二硫化鉄、モリブデンヘキサカルボニル、鉄ペンタカルボニルなどがあげられる。

本発明においてハロゲン化されるアルキルベンゼンとしては、各種の直鎖状および分枝鎖状アルキルベンゼンをあげることができるが特にアルキル基の炭素数が1~4のものが適当である。

本発明において、ルイス酸とフェノチアジン化合物はモル比で0.1~10:1好ましくは0.25~4:1の割合で用いられる。

本発明の触媒を用いてアルキルベンゼンの核ハロゲン化を行なうには、ルイス酸とフェノチアジ

ン化合物の総量でアルキルベンゼンの量の0.001~5.0重量%、好ましくは0.01~1.0重量%の割合で触媒を存在させ、反応混合物の沸点以下の温度でハロゲン化剤を導入する。温度があまり高い場合には、多核ハロゲン化物の生成量が多くなり、P-ハロゲン化物の収率が減り好ましくない。一方、マイナス数10℃以下の低温でも反応は行え、P-ハロゲン化物の選択率は高くなるが、反応速度が遅くなり経済的でないので、通常は0~80℃の温度で、工業的には20~70℃の温度で行うのが適切である。

この際ハロゲン化剤としては、通常慣用されているハロゲン化剤を用いることができるが、好ましいのは、塩素ガス、塩化スルフルルまたは臭素である。また反応に際し酸素等の不活性ガスを使用してもさしつかえない。上記反応においては減圧、加圧のいずれでもよいが通常は常圧で行なり。

本発明の触媒を使用することにより、アルキルベンゼンのO-位のハロゲン化を抑えてP-位を

選択的に効率よくハロゲン化でき、かつベンジルハライド等のアルキルベンゼン側鎖ハロゲン化物および多核ハロゲン化物等の生成が極めて少ない等の利点がある。さらには、反応、後処理操作が簡単であり、触媒の再使用も可能であるなど、P-ハロゲン化アルキルベンゼンを製造するのに適しており、その効果は、極めて高いものである。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。  
実施例1

冷却管、温度計、攪拌器、吹込み管を備えた200ml反応フラスコに、三塩化アンチモン0.23g(1mmol)、10-トリフルオロアセチルフェノチアジン0.3g(1mmol)、クメン120.2g(1mol)をいれ、N<sub>2</sub>気流下30℃にて30分攪拌する。ひき続き0.5モル/時間にて塩素を1時間吹込み反応を行った。反応終了後、得られた反応液をガスクロマトグラフ法で分析した結果、生成モノクロロクメンの組成は、2-クロロクメン/4-クロロクメン比(O/P)=0.38であった。

#### 実施例2

クメンの代りにエチルベンゼン106.2(1mol)を用いた以外は、実施例1と同じ条件で反応を行った。ガスクロマトグラフ法で分析した結果、反応液組成は、2-クロロエチルベンゼン/4-クロロエチルベンゼン比(O/P)=0.65であった。

#### 実施例3

クメンの代りにトルエン92.1g(1mol)を用い、触媒の種類及び添加量を表えること以外は実施例1と同様の条件で反応を行った。

このようにして得られた生成物中の2-クロロトルエン/4-クロロトルエン比(O/P)を第1表に示す。

No.	触 媒		生 成 物 組 成 (O/P)	
	触 媒	使用量 (g)	フェノチアジン化合物	
			触 媒	使用量 (g)
1	SbCl <sub>3</sub>	0.12 (0.5mol)	10-トリフルオロアセチルフェノチアジン	0.3 (1.0mol)
2	AlCl <sub>3</sub>	0.13 (1.0)		0.3 (1.0)
3	FeCl <sub>3</sub>	0.16 (1.0)		0.3 (1.0)
4	SbCl <sub>3</sub>	0.12 (0.5)	10-トリフルオロアセチルフェノチアジン	0.3 (1.0)
5		0.23 (1.0)	10-トリフルオロアセチルフェノチアジン	0.3 (0.5)

6	Sb Cl <sub>3</sub>	0.23 (1.0)	10-トリフルオロアセチル-3-クロロフェノチアジン(75%) 10-トリフルオロアセチル-3,7-ジクロロフェノチアジン(25%)	0.34 (1.0)	0.90
7	・	0.23 (1.0)	10-(2,2,3,3,4,4,4-ヘptaフルオロプロピリル)- フェノチアジン	0.40 (1.0)	0.80
8	・	0.23 (1.0)	10-(2,2,3,3,4,4,4-ヘptaフルオロプロピリル)- 2-クロロフェノチアジン	0.43 (1.0)	0.76
9	・	0.12 (0.5)	10-(2,2,3,3,4,4,4-ヘptaフルオロプロピリル)- 2-メトキシフェノチアジン	0.21 (0.5)	0.76

※表中、使用量の記載で( )内の数値はモル数を意味する。